

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-031165

(43)Date of publication of application : 29.01.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-186698

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 26.06.2002

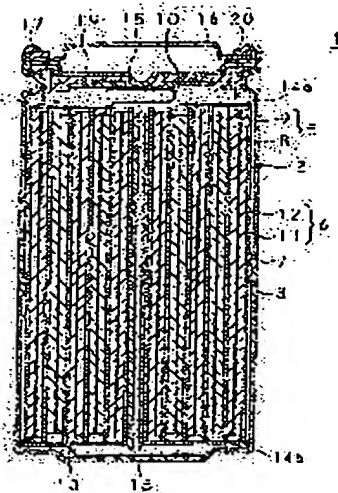
(72)Inventor : UGAWA SHINSAKU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery, of which, deterioration of a negative electrode, generated when the battery gets into a state of over discharge, is restrained, and both higher capacity and over discharge property are realized.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte battery comprises a positive electrode 5 having a first activator of a cobalt group as a positive electrode active material and a positive electrode mixture layer 9 containing a second active material of a nickel and cobalt group on a positive electrode current collector 8, a negative electrode 6 having a negative electrode mixture layer 12 containing a negative electrode activator on a negative electrode current collector 11, and a nonaqueous electrolyte 4. The first activator contained in the positive electrode 5 heightens the density of the positive electrode mixture layer to enlarge the capacity of the battery, and the second activator prevents the deterioration of the negative electrode 6 generated when the battery gets into a state of over discharge to restrain the battery characteristics from deterioration due to over discharge, whereby, realization of the high capacity and the over discharge property are made compatible with each other.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

5 H 0 5 0

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-186698 (P2002-186698)
 (22) 出願日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(71) 出願人 000002185
 ソニー株式会社
 東京都品川区北品川6丁目7番35号
 (74) 代理人 100067736
 弁理士 小池 晃
 (74) 代理人 100086335
 弁理士 田村 栄一
 (74) 代理人 100096677
 弁理士 伊賀 誠司
 (72) 発明者 鶴川 晋作
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内

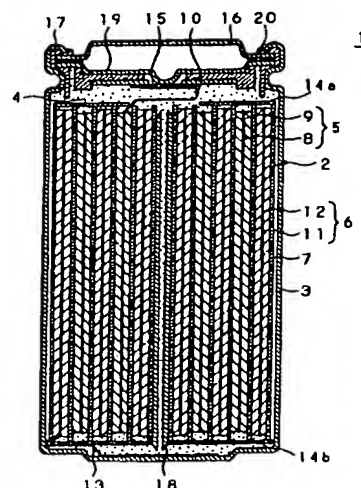
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量化と過放電特性を両立させる。

【解決手段】 正極集電体 8 上に、正極活物質としてコバルト系の第 1 の活物質と、ニッケル・コバルト系の第 2 の活物質とを含有する正極合剤層 9 を備える正極 5 と、負極集電体 11 上に、負極活物質を含有する負極合剤層 12 を備える負極 6 と、非水電解液 4 とを備え、正極 5 に含有される第 1 の活物質が正極合剤層を高密度にして電池容量を大きくし、過放電状態に陥った際の負極 6 の劣化を第 2 の活物質が防いで過放電による電池特性の劣化を抑えることから、高容量化と過放電特性とを両立できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体上に、正極活物質を含有する正極合剤層を備える正極と、
負極集電体上に、負極活物質を含有する負極合剤層を備える負極と、
非水溶媒と電解質塩とを含有する非水電解質とを有し、
上記正極は、上記正極合剤層に、上記正極活物質として化学式 $Li_xCo_{1-y}MyO_2$ (式中MはAl、Mg、Mnのうちの何れかであり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y \leq 0.5$ である。)で示す第1の活物質と、化学式 $Li_xNi_{1-z}Co_zMyO_2$ (式中MはAl、Mg、Mnのうちの何れかであり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y \leq 0.5$ であり、 $0 < z \leq 0.5$ である。)で示す第2の活物質とを含有し、
上記正極活物質中に、上記第2の活物質が0.1重量%以上、50重量%以下の範囲で含有されていることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】

上記第1の活物質は、 $LiCo_{0.97}Al_{0.01}Mg_{0.02}O_2$ 、 $LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ 、 $LiCo_{0.98}Mn_{0.02}O_2$ のうちの何れか一種以上であり、
上記第2の活物質は、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mg_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複数種の活物質を有する正極活物質を含有する正極と、負極と、非水電解質とを備え、電池特性が大幅に改良された非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年においては、例えばノート型パーソナルコンピュータ、携帯型電話機、カメラ一体型VTR (video tape recorder) 等の電子機器の電源として、軽量で高エネルギー密度な二次電池の開発が進められている。この高いエネルギー密度を有する二次電池としては、例えば鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等よりも大きなエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池がある。

【0003】

このリチウムイオン二次電池は、負極に例えば黒鉛等の炭素材の層間にリチウムイオンをインターカレーションさせることが可能な炭素質材料等の負極活物質を用い、正極に結晶構造が安定していて電池容量を大きくできるリチウム・コバルト複合酸化物といった正極活物質を用

いている。

【0004】

具体的に、このリチウムイオン二次電池は、銅箔等からなる負極集電体上に負極活物質を含有する負極合剤層が形成された帯状の負極と、アルミニウム箔等からなる正極集電体上に正極活物質を含有する正極合剤層が形成された帯状の正極とがセパレータを介して密着状態で巻回された電池素子と、電解質塩を非水溶媒に溶解させた非水電解液とが外装缶等に一括して封入された構造となっている。

【0005】

そして、このリチウムイオン二次電池では、負極と正極との間を、非水電解液がリチウムイオンを移動させることで充放電を繰り返して行うことが可能となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このリチウムイオン二次電池では、リチウム・コバルト複合酸化物を正極活物質に用いた正極側の放電終止電圧が高く、放電時に負極側の電位が高くなることから、例えば過放電状態に陥った場合、負極が負極集電体に用いている銅の溶解電位に達してしまい負極集電体が溶解して電池特性が低下する問題がある。

【0007】

そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、過放電状態に陥った際の負極の劣化を抑え、優れた電池特性を備える非水電解質電池を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る非水電解質電池は、正極に、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入されたコバルト系のリチウム遷移金属複合酸化物である第1の活物質と、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入されたニッケル・コバルト系のリチウム遷移金属複合酸化物である第2の活物質とを含有する正極活物質を用いることにより、過放電状態に陥っても負極の劣化が無く、優れた電池特性を有するものである。

【0009】

すなわち、本発明に係る非水電解質電池は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極合剤層を備える正極と、負極集電体上に、負極活物質を含有する負極合剤層を備える負極と、非水溶媒と電解質塩とを含有する非水電解質とを有し、正極合剤層に、正極活物質として化学式 $Li_xCo_{1-y}MyO_2$ (式中MはAl、Mg、Mnのうちの何れかであり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y \leq 0.5$ である。)で示す第1の活物質と、化学式 $Li_xNi_{1-z}Co_zMyO_2$ (式中MはAl、Mg、Mnのうちの何れかであり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y \leq 0.5$ であり、 $0 < z \leq 0.5$ である。)で示す第2の活物質とを含有し、正極活物質中に、第2の活物質が

3

0.1重量%以上、50重量%以下の範囲で含有されていることを特徴としている。

【0010】

この非水電解質電池では、正極に含有されるコバルト系の第1の活物質が正極合剤層の密度を向上させて電池容量を大きくし、ニッケル・コバルト系の第2の活物質が正極側の放電終止電圧を低くし、過放電時に負極側の電位を低く抑えて負極が負極集電体の溶解電位に到達することを防止する。

【0011】

また、この非水電解質電池では、正極に含有される第1の活物質及び第2の活物質に、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入されていることから、第1の活物質及び第2の活物質の結晶構造が安定し、過放電状態に陥った際でもこれら正極活物質の結晶構造の劣化が抑えられて電池特性の低下が抑制される。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した非水電解質電池について説明する。この非水電解質電池としてリチウムイオン二次電池（以下、電池と記す。）の一構成例を図1に示す。この電池1は、発電要素となる電池素子2が外装缶3内部に非水電解液4と一緒に封入された構造となっている。

【0013】

電池素子2は、帯状の正極5と、帯状の負極6とが、帯状のセパレータ7を介して密着状態で巻回された構成となっている。

【0014】

正極5は、正極集電体8上に、正極活物質を含有する正極合剤層9が形成されている。正極5には、正極端子10が正極集電体8の所定の位置に、正極集電体8の幅方向の一方端部から突出するように接続されている。この正極端子10には、例えばアルミニウム等からなる短冊状金属片等を用いる。

【0015】

この正極5においては、正極活物質として、例えば化学式 $Li_xCo_{1-y}MyO_2$ （式中MはAl、Mg、Mnのうちの何れかであり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y \leq 0.5$ である。）で示されるコバルト系のリチウム遷移金属複合酸化物といった第1の活物質と、化学式 $Li_xNi_{1-z}Co_zMyO_2$ （式中MはAl、Mg、Mnのうちの何れかであり、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y \leq 0.5$ であり、 $0 < z \leq 0.5$ である。）で示されるニッケル・コバルト系のリチウム遷移金属複合酸化物といった第2の活物質とを混合させて用いる。

【0016】

具体的に、第1の活物質としては、例えば $LiCo_{0.97}Al_{0.01}Mg_{0.02}O_2$ 、 $LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ 、 $LiCo_{0.98}Mn_{0.02}O_2$ 等が挙げられ、これらのうち

4

何れか一種以上を用いる。第2の活物質としては、例えば $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mg_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 等が挙げられ、これらのうち何れか一種以上を用いる。

【0017】

そして、正極5においては、第1の活物質が、正極合剤層9の密度を向上させて電池容量を大きくさせるように作用する。また、正極5においては、第2の活物質が、電池1を充放電した際の放電終止電圧を低くすることで過放電時の負極6側の電位が高くなることを抑制し、従来のような過放電時に負極が銅の溶解電位にまで到達して負極集電体に用いた銅箔が溶解し、負極が劣化してしまうことを防止するように作用する。

【0018】

また、正極5において、第1の活物質及び第2の活物質では、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入されていることで結晶構造が安定し、電池1が過放電状態になっても結晶構造の劣化が抑えられ、電池特性の低下を抑制させる。

【0019】

この正極5においては、正極活物質中に、第2の活物質が0.1重量%以上、50重量%以下の範囲で含有されている。正極活物質中に第2の活物質が0.1重量%よりも少なく含有された場合、第2の活物質の含有量が少なすぎることから、電池1が過放電状態に陥った際の負極6側の電位を抑制させることが困難となり、従来のように負極の負極集電体に用いた銅箔が溶解して電池特性が低下してしまう。

【0020】

一方、正極活物質中に第2の活物質が50重量%よりも多く含有された場合、正極5に含有される第2の活物質が多すぎて、正極合剤層9の密度を向上させることが困難となり、電池容量が低下してしまう。また、この場合、第1の活物質に比べ、放電電位が比較的に低いニッケル・コバルト系の第2の活物質が多く含有されていることから、例えば電池1の終止電圧を3Vにして充放電した際に電池容量が小さくなってしまう。

【0021】

したがって、正極5においては、正極活物質中に第2の活物質を0.1重量%以上、50重量%以下の範囲で含有させることにより、過放電状態に陥っても電池特性の劣化が無く、正極合剤層9の充填密度を適切にして電池容量の大きな電池1にできる。

【0022】

そして、正極5では、上述した第1の活物質と第2の活物質との混合物に、例えば $LiCoO_2$ 、 Li_xMO_2 （xは0.5以上、1.1以下の範囲であり、MはNi、Mn以外の遷移金属のうち何れか一種以上である。）等の化学式で示されるリチウム複合酸化物等を含

有させることも可能である。

【0023】

また、正極5では、正極集電体8として例えば網状や箔状のアルミニウム等が用いられる。正極5においては、正極合剤層9に含有される結着剤として、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知の樹脂材料を用いることができる。具体的には、結着剤として例えばポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。また、正極5においては、正極合剤層9に含有される導電材として、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知のものを

【0024】

負極6は、負極集電体11上に、負極活物質を含有する負極合剤層12が形成されている。負極6には、負極端子13が負極集電体10の所定の位置に、負極集電体10の幅方向の一方端部から突出するように接続されている。この負極端子13には、例えば銅やニッケル等からなる短冊状金属片等を用いる。

【0025】

負極6において、負極活物質としては、リチウムのドーブ/脱ドーブが可能な材料であり、例えばリチウムと合金を形成することが可能な金属又はこの金属の化合物等が挙げられる。具体的には、例えば化学式 $D_s E_t U$ （Dはリチウムと化合可能な金属元素及び/又は半導体元素の一種以上であり、Eはリチウム及びD以外の金属元素及び/又は半導体元素の一種以上であり、sは0より大きく、t及びuは0以上である。）等化学式で示される化合物として SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_3Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 等が挙げられ、これらのうち何れか一種以上を用いる。

【0026】

負極6においては、上述した化合物の他に例えばリチウムイオンのドーブ/脱ドーブが可能な炭素質材料等を用いることができる。この炭素質材料としては、例えば人造黒鉛や天然黒鉛等の黒鉛類、難黒鉛化性炭素、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等が挙げられ、これらのうち何れか一種以上を用いる。また、これら炭素質材料のうちのコークス類とは、例えばピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等であり、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を所定の温度で焼成して炭素化したものである。そして、これらの炭素質材料は、上述した化合物に一種以上を混合させて用いることもでき、この場合、炭素質材料は導電材としても機能することになる。

【0027】

また、負極6においては、上述した化合物や炭素質材料の他に、負極活物質として例えばポリアセチレン、ポリピロール等の高分子、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化スズ等の酸化物等を使用することも可能である。

【0028】

負極6では、負極集電体11として例えば網状や箔状の銅等が用いられる。負極6においては、電池1が過放電状態になった場合でも、正極5に用いられる第2の活物質が電池1を充放電した際の正極5の放電終止電圧を低くして負極集電体11に用いた銅が溶け出す電位になることがなく、負極集電体11の溶解が防止されている。

【0029】

負極6においては、負極合剤層12に含有される結着剤として、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知の樹脂材料を用いることができる。具体的には、結着剤として例えばポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。

20 【0030】

電池素子2において、セパレータ7は、正極5と負極6とを離間させるものであり、この種の非水電解質電池の絶縁性多孔質膜として通常用いられている公知の材料を用いることができる。具体的には、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータ7の厚みはできるだけ薄い方が好ましく、その厚みを $30\mu m$ 以下にして用いる。

【0031】

30 外装缶3は、例えば有底筒状容器であり、底面が矩形状、扁平円状になっている。また、外装缶3は、負極6と導通する場合、例えば鉄、ステンレス、ニッケル等といった導電性金属で形成される。外装缶3は、例えば鉄等で形成された場合、その表面にはニッケルめっき等が施されることになる。

【0032】

40 非水電解液4としては、例えば非水溶媒に電解質塩を溶解させた溶液等が用いられる。非水溶媒としては、例えば環状の炭酸エステル化合物、水素をハロゲン基やハロゲン化アクリル基で置換した環状炭酸エステル化合物や鎖状炭酸エステル化合物等を用いる。具体的には、非水溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が挙げられ、これらのうち何れか一

種以上を用いる。特に、非水溶媒としては、電圧安定性の点からプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートを使用する。

【0033】

また、非水電解液4において、電解質塩には、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が挙げられ、これらのうち何れか一種以上を用いる。なお、電解質塩は、非水電解液4中

10

【0034】

以上のような構成の電池1は、次のようにして製造される。まず、正極5を作製する。正極5を作製する際は、少なくとも第1の活物質と第2の活物質とを含む正極活物質と、導電材と、結着剤とを含有する正極合剤塗液を調製する。そして、この正極合剤塗液を例えばアルミニウム箔等からなる正極集電体8の両主面上に均一に塗布し、乾燥した後に、圧縮することで正極合剤層9を形成し、所定の寸法に裁断して所定の位置に正極端子10を例えば超音波溶接等で取り付け。このようにして、長尺状の正極5が作製される。

20

【0035】

次に、負極6を作製する。負極6を作製する際は、負極活物質と、結着剤とを含有する負極合剤塗液を調製し、この負極合剤塗液を例えば銅箔等からなる負極集電体11の両主面上に均一に塗布、乾燥した後に、圧縮することで負極合剤層12を形成し、所定の寸法に裁断して所定の位置に負極端子13を例えば超音波溶接等で取り付け。このようにして、長尺状の負極6が作製される。

30

【0036】

次に、以上のようにして得られて正極5と負極6とを、長尺状のセパレータ7を介して積層し、多数回捲回することにより電池素子2を作製する。このとき、電池素子2は、セパレータ8の幅方向の一端面から正極端子10が、他端面から負極端子13が突出するように捲回させた構成になっている。

【0037】

次に、電池素子2の両端面に絶縁板14a、14bを設置し、さらに電池素子2を内側にニッケルメッキ等を施した鉄製の外装缶3に収納する。そして、負極6の集電をとるために、負極端子13の電池素子2より突出している部分を外装缶3の底部等に溶接する。これにより、外装缶3は、負極6と導通することとなり、電池1の外部負極となる。また、正極5の集電をとるために、正極端子10の電池素子2より突出している部分を電流遮断用薄板15に溶接することでこの電流遮断用薄板15を介して電池蓋16と電氣的に接続する。この電流遮断用

50

薄板15は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋16は、正極5導通することとなり、電池1の外部正極となる。

【0038】

次に、電池素子2が収納されている外装缶3の中に非水電解液4を注入する。この非水電解液4は、電解質塩を非水溶媒に溶解させて調製される。次に、アスファルトと塗布した絶縁ガスケット17を介して外装缶3の開口部をかしめることにより電池蓋16が固定されて円筒形の電池1が作製される。

【0039】

なお、この電池1においては、電池素子2を捲回するときの軸等になるセンターピン18が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁19及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC(positive temperature coefficient)素子20が設けられている。

【0040】

このようにして製造される電池1では、正極5の正極合剤層9に含有されるコバルト系の第1の活物質が正極合剤層9の密度を向上させ、ニッケル・コバルト系の第2の活物質が正極5側の放電終止電圧を低く抑える。

【0041】

したがって、この電池1では、第1の活物質が正極5の正極合剤層9を高密度にして電池容量を大きくさせると共に、過放電状態になった際の負極6側の電位を第2の活物質が低く抑えて負極6が銅箔からなる負極集電体11の溶解電位に達することを防止することから、過放電状態で負極集電体11の溶解による負極6の劣化で電池特性が低下することを抑制させることが可能となる。

【0042】

また、この電池1では、正極5に含有される第1の活物質及び第2の活物質に、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入されており、第1の活物質及び第2の活物質の結晶構造が安定して過放電状態に陥った際でもこれら活物質の結晶構造の劣化が抑えられることから、過放電による電池特性の低下を抑制できる。

【0043】

以上の例では、非水電解液4を用いた電池1について説明しているが、このことに限定されることはなく、非水電解液4の代わりに例えば無機固体電解質、高分子固体電解質、ゲル状電解質等を用いた場合も適用可能である。無機固体電解質としては、例えば窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。

【0044】

高分子固体電解質は、例えば上述した電解質塩と、電解質塩を含有することでイオン導電性が賦与される高分子化合物とからなる。高分子固体電解質に用いる高分子化合物としては、例えばシリコン、ポリエーテル変性シロ

キサン、ポリアクリル、ポリアクリロニトリル、ポリフ
 オスファゼン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレ
 ンオキサイド、及びこれらの複合ポリマー、架橋ポリマ
 ー、変性ポリマー等、アクリロニトリル-ブタジエンゴ
 ム、ポリアクリロニトリル-ブタジエンスチレンゴム、
 アクリロニトリル-塩化ポリエチレン-プロピレン-ジ
 エンスチレン樹脂、アクリロニトリル-塩化ビニル樹
 脂、アクリロニトリル-メタアクリレート樹脂、アクリ
 ロニトリル-アクリレート樹脂、ポリエチレンオキサ
 イドの架橋体といったエーテル系高分子等が挙げられ、こ
 れのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。

【0045】

また、高分子固体電解質に用いる高分子化合物として
 は、例えばアクリロニトリルと、酢酸ビニル、メタクリ
 ル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、
 アクリル酸ブチル、イタコン酸、水酸化メチルアクリレ
 ート、水酸化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩
 化ビニル、フッ化ビニリデン等のうちの何れか一種以上
 とを共重合させた共重合体、ポリ（ビニリデンフルオロ
 ライド）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o o*-ヘ
 キサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオロ
 ライド-*c o o*-テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニ
 リデンフルオロライド-*c o o*-トリフルオロエチレン）
 といったフッ素系ポリマー等も挙げられ、これらのうち
 何れか一種又は複数種を混合して用いる。

【0046】

ゲル状電解質は、上述した非水電解液4と、非水電解液
 4を吸収してゲル化するマトリックス高分子とからなる。
 ゲル状電解質に用いるマトリックス高分子として
 は、例えば上述した高分子化合物のうちで非水電解液4
 を吸収してゲル化するものであれば用いることが可能で
 ある。具体的に、マトリックス高分子としては、例えば
 ポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデン
 フルオロライド-*c o o*-ヘキサフルオロプロピレン）等
 のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）やこれ
 の架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（アクリロニトリ
 ル）等が挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種
 を混合して用いる。特に、マトリックス高分子には、酸
 化還元安定性が良好なフッ素系高分子を用いることが好
 ましい。

【0047】

上述した実施の形態においては、円筒形の電池1を例に
 挙げて説明しているが、このことに限定されることはな
 く、例えばコイン型、角型、ボタン型等、外装材に金属
 製容器等を用いた電池、薄型等、外装材にラミネートフ
 ィルム等を用いた電池等、種々の形状や大きさした非水
 電解質電池にも適用可能である。

【0048】

【実施例】

以下、本発明を適用した非水電解質電池としてリチウム

イオン二次電池を実際に作製したサンプルについて説明
 する。

【0049】

〈サンプル1〉

サンプル1では、まず、正極を作製した。正極を作製す
 る際は、第1の活物質として LiCoO_2 97 Al
 $0.01\text{MgO} \cdot 0.02\text{O}_2$ を80重量部と、第2の活物
 質として LiNiO_2 8 $\text{CoO} \cdot 15\text{AlO} \cdot 0.05\text{O}_2$
 を20重量部とを混合させて第2の活物質が正極活物質
 全体に対して20重量%含有された混合物を得た。そして、
 正極活物質として以上のようにして得られた混合物
 を92重量部と、導電材としてグラファイトを5重量部
 と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（以下、PVd
 Fと記す。）を3重量部とをN-メチル-2-ピロリド
 ン（以下、NMPと記す。）に均質に分散させて正極合
 剤塗液を作製した。次に、この正極合剤塗液を、正極集
 電体となる厚み15 μm のアルミニウム箔上に均一に塗
 布、乾燥した後に、ロールプレス機で圧縮して正極合
 剤層を形成し、所定の寸法に裁断して正極集電体にアルミ
 ニウムからなる正極端子を超音波溶接で取り付けた。こ
 のようにして、長尺状の正極を作製した。

【0050】

次に、負極を作製した。負極を作製する際は、負極活物
 質としてグラファイト95重量部と、結着剤としてPV
 d Fを5重量部とをNMPに均質に分散させて負極合
 剤塗液を作製した。そして、この負極合剤塗液を負極集
 電体となる厚み15 μm の銅箔上に均一に塗布、乾燥した
 後に、ロールプレス機で圧縮して負極合剤層を形成し、
 所定の寸法に裁断して負極集電体にニッケルからなる負
 極端子を超音波溶接で取り付けた。このようにして、長
 尺状の負極を作製した。

【0051】

次に、電池素子を作製するのに、以上のようにして得ら
 れた正極と負極との間に厚み23 μm の多孔質ポリプロ
 ピレンフィルムよりなるセパレータを介して積層体と
 し、この積層体を多数回捲回した。このようにして電池
 素子を作製した。このとき、得られた電池素子の一方端
 面から正極端子が、他方端面から負極端子が導出するよ
 うにした。

【0052】

次に、作製された電池素子から導出している正極端子を
 電池蓋に、負極端子を鉄にニッケルメッキを施した外装
 缶にそれぞれ溶接すると共に、電池素子を外装缶に収納
 した。

【0053】

次に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート
 とジメチルカーボネートとを、体積混合比が1対2対7
 となるように混合した混合溶媒に対し、電解質塩として
 LiPF_6 を1.5モル/リットルとなるように溶解さ
 せた非水電解液を調製した。

【0054】

次に、この非水電解液を外装缶内に注入し、アスファルトを塗布した絶縁ガスケットを介して外装缶の開口部に電池蓋を圧入して外装缶の開口部をかしめることにより電池蓋を強固に固定した。

【0055】

以上のようにしてφ18mm、高さ65mmの円筒形のリチウムイオン二次電池を作製した。なお、以下の説明では、便宜上、リチウムイオン二次電池のことを単に電池を称する。

【0056】

〈サンプル2〉

サンプル2では、正極を作製する際に、第2の活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0057】

〈サンプル3〉

サンプル3では、正極を作製する際に、第2の活物質の代わりに $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0058】

〈サンプル4〉

サンプル4では、正極を作製する際に、第1の活物質の代わりに LiCoO_2 を用いたこと以外は、サンプル1

と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0059】

〈サンプル5〉

サンプル5では、正極を作製する際に、第1の活物質の代わりに LiCoO_2 を用いたこと以外は、サンプル2と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル2と同様にして電池を作製した。

10

【0060】

〈サンプル6〉

サンプル6では、正極を作製する際に、第1の活物質の代わりに LiCoO_2 を用い、第2の活物質の代わりに $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0061】

そして、以上のように作製したサンプル1～サンプル6の電池について、過放電後の容量維持率と容量比率とを測定した。

【0062】

以下、各サンプルにおける、過放電後の容量維持率及び容量比率の評価結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

	第1の活物質	第2の活物質	過放電後の 容量維持率 (%)	サンプル1に 対する 容量比率 (%)
サンプル1	$\text{LiCo}_0.97\text{Al}_0.01\text{Mg}_0.02\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100	—
サンプル2	$\text{LiCo}_0.97\text{Al}_0.01\text{Mg}_0.02\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100	100
サンプル3	$\text{LiCo}_0.97\text{Al}_0.01\text{Mg}_0.02\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	90	99
サンプル4	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	90	98
サンプル5	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	90	99
サンプル6	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	80	98

【0064】

なお、各サンプルでは、過放電後の容量維持率を以下のようにして測定した。過放電後の容量維持率を測定する際は、各サンプルの電池に対し、23℃雰囲気中、1 C、上限電圧4.2Vの定電流定電圧充電を2.5時間行った後に、23℃雰囲気中、1 Cの電流値で3Vまでの定電流放電を行い、初回放電容量を測定した。次に、各サンプルの電池を、上述した充電条件で充電し、外部正極となる電池蓋と、外部負極となる外装缶とが導通するように定抵抗体(1/20C)を繋ぎ、過放電状態で3日間放置した。そして、過放電放置後、各サンプルに対し、上述した充放電状態で充放電を行い、過放電後の放電容量を測定した。以上のようにして測定した過放電後の容量維持率は、初回放電容量に対する過放電後の放

電容量の比率である。また、容量比率は、サンプル1の初回放電容量に対するサンプル2～サンプル6における初回放電容量の比率である。

【0065】

表1に示す評価結果から、第1の活物質と第2の活物質とを含有する正極を用いたサンプル1及びサンプル2では、正極において第2の活物質の代わりに $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いたサンプル3に比べ、過放電後の容量維持率及び容量比率が大きくなっていることがわかる。

【0066】

サンプル3では、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入された第2の活物質が用いられていないことから、過放電状態になった際に負極が銅の溶解電位に待て達し

て負極集電体である銅箔が溶解して負極が劣化し、過放電後の放電容量が低下してしまう。

【0067】

また、表1に示す評価結果から、サンプル1及びサンプル2では、正極において第1の活物質の代わりに LiCoO_2 を用いたサンプル4及びサンプル5に比べ、過放電後の容量維持率及び容量比率が大きくなっていることがわかる。

【0068】

サンプル4及びサンプル5では、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入された第1の活物質が用いられていないことから、過放電状態にされることでの LiCoO_2 の結晶構造が劣化し、過放電後の電池容量が低下してしまう。

【0069】

さらに、サンプル1及びサンプル2では、正極において第1の活物質の代わりに LiCoO_2 を用い、第2の活物質の代わりに $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いたサンプル6に比べ、過放電後の容量維持率及び容量比率が大きくなっていることがわかる。

【0070】

サンプル6では、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入された第1の活物質及び第2の活物質が用いられていないことから、過放電状態になった際に負極集電体が溶解することに加えて LiCoO_2 の結晶構造が劣化し、過放電後の電池容量が大幅に低下してしまう。

【0071】

これらのサンプルに対し、サンプル1及びサンプル2では、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入された第1の活物質及び第2の活物質が用いられており、過放電状態になった際の負極集電体の溶解と正極活物質の結晶構造の劣化とを第1の活物質及び第2の活物質が防ぐことから、電池特性の低下が防止される。したがって、サンプル1及びサンプル2では、サンプル3～サンプル6に比べて過放電後の容量維持率及び容量比率が大きくなる。

【0072】

次に、上述したサンプル1とは、第2の活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の含有量を変化させたサンプル7～サンプル12について説明する。

【0073】

〈サンプル7〉

サンプル7では、正極を作製する際に、第1の活物質として $\text{LiCoO}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を99.9重量部と、第2の活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を0.1重量部とを混合させて第2の活物質が正極活物質全体に対し、0.01重量%含有された混合物を調合し、この混合物を正極活物質に用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極

を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0074】

〈サンプル8〉

サンプル8では、正極を作製する際に、第1の活物質として $\text{LiCoO}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を90重量部と、第2の活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を10重量部とを混合させて第2の活物質が正極活物質全体に対し、10重量%含有された混合物を調合し、この混合物を正極活物質に用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0075】

〈サンプル9〉

サンプル9では、正極を作製する際に、第1の活物質として $\text{LiCoO}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を50重量部と、第2の活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を50重量部とを混合させて第2の活物質が正極活物質全体に対し、50重量%含有された混合物を調合し、この混合物を正極活物質に用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0076】

〈サンプル10〉

サンプル10では、正極を作製する際に、第2の活物質を混合させずに第1の活物質として $\text{LiCoO}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ だけを正極活物質に用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0077】

〈サンプル11〉

サンプル11では、正極を作製する際に、第1の活物質として $\text{LiCoO}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を40重量部と、第2の活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を60重量部とを混合させて第2の活物質が正極活物質全体に対し、60重量%含有された混合物を調合し、この混合物を正極活物質に用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0078】

〈サンプル12〉

サンプル12では、正極を作製する際に、第1の活物質を混合させずに第2の活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ だけを正極活物質に用いたこと以外は、サンプル1と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル1と同様

にして電池を作製した。

【0079】

そして、以上のように作製したサンプル7～サンプル12の電池について、過放電後の容量維持率と容量比率とを測定した。

*

*【0080】

以下、各サンプルにおける、過放電後の容量維持率及び容量比率の評価結果を表2に示す。

【0081】

【表2】

	第2の活物質 の含有量 (%)	過放電後の 容量維持率 (%)	サンプル1に 対する 容量比率 (%)
サンプル7	0.01	97	100
サンプル8	10	100	99
サンプル9	50	100	95
サンプル10	0	50	100
サンプル11	60	100	70
サンプル12	100	100	65

【0082】

なお、各サンプルにおいて、過放電後の容量維持率は、上述したサンプル1～サンプル6と同様にして測定した。また、容量比率は、サンプル1の初回放電容量に対するサンプル7～サンプル12における初回放電容量の比率である。

【0083】

表2に示す結果から、正極活物質全体に対して第2の活物質が0.1重量%以上、50重量%以下の範囲で含有されているサンプル7～サンプル9では、第2の活物質が含有されていないサンプル10に比べ、容量比率が若干低くなっているものの過放電後の容量維持率は大幅に大きくなっていることがわかる。

【0084】

サンプル10では、第2の活物質が含有されてなく、上述したサンプル6と同様に第2の活物質の作用効果を得ることが困難であることから、第1の活物質により電池容量は大きくできるものの過放電状態で負極集電体が溶解して過放電後の電池特性が落下してしまう。

【0085】

また、表2に示す結果から、サンプル7～サンプル9では、第2の活物質が正極活物質全体に対して60重量%以上含有されているサンプル11及びサンプル12に比べ、過放電後の容量保持率が同等若しくは若干低くなっているものの容量比率は大幅に大きくなっていることがわかる。

【0086】

サンプル11及びサンプル12では、正極活物質全体に対して第2の活物質が60重量%以上含有されており第2の活物質の含有量が多すぎることから、過放電による

負極集電体の溶解は抑えられるものの正極活物質層の密度を大きくできる第1の活物質が少なく正極活物質の密度を大きくすることが困難となり電池容量が小さくなってしまふ。また、サンプル11及びサンプル12では、第1の活物質に比べて放電電位が比較的に低い第2の活物質が多く含有されていることから、電池容量が小さくなってしまふ。

【0087】

これらのサンプルに対し、サンプル7～サンプル9では、正極活物質全体に対して第2の活物質が0.1重量%以上、50重量%以下の範囲で含有されており、第2の活物質が適切な量含有されていることから、過放電状態で負極集電体が溶解することを第2の活物質が防ぎつつ、電池容量が低下してしまうことを第1の活物質が抑えている。したがって、サンプル7～サンプル9では過放電後の容量維持率と容量比率とを両立させることが可能となる。

【0088】

以上のことから、電池を作製する際に、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入された第1の活物質及び第2の活物質を用い、正極活物質全体に対して第2の活物質を0.1重量%以上、50重量%以下の範囲で含有させることは、過放電後の容量維持率と容量比率とが両立されている優れた電池を製造する上で大変有効であることがわかる。

【0089】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明に係る非水電解質電池では、正極に含有されるコバルト系のリチウム遷移金属複合酸化物である第1の活物質が正極合剤層の密

度を大きくし、ニッケル・コバルト系のリチウム遷移金属複合酸化物である第2の活物質が正極側の放電終止電圧を低くして過放電時に負極側の電位が高くなることを抑制する。これにより、本発明に係る非水電解質電池では、第1の活物質が正極の正極合剤層を高密度にして電池容量を大きくさせると共に、過放電状態になった際の負極側の電位を第2の活物質が低く抑えて負極が負極集電体の溶解電位に到達することを防ぐことから、過放電状態で負極集電体が溶解して負極が劣化することを防止して電池特性の低下を抑制させることが可能となる。

【0090】

また、この非水電解質電池では、正極に含有される第1の正極活物質及び第2の正極活物質に、Al、Mg、Mnといった置換元素が導入されており、第1の正極活物質及び第2の正極活物質の結晶構造が安定して過放電状

態に陥った際でもこれら正極活物質の結晶構造の劣化が抑えられることから、過放電による電池特性の低下を抑制できる。

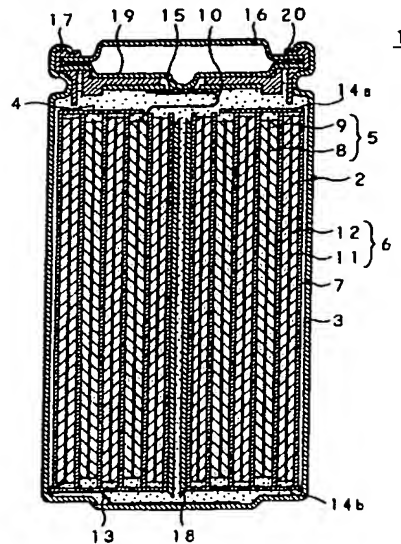
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウムイオン二次電池の内部構造を示す断面図である。

【符号の説明】

1 リチウムイオン二次電池、2 電池素子、3 外装缶、4 非水電解液、5 正極、6 負極、7 セパレータ、8 正極集電体、9 正極合剤層、10 正極端子、11 負極集電体、12 負極合剤層、13 負極端子、14a、14b 絶縁板、15 電流遮断用薄板、16 電池蓋、17 絶縁ガスケット、18 センターピン、19 安全弁、20 PTC素子

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AK19 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL16
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM12 AM16 BJ02 BJ14 EJ04
EJ12 HJ01 HJ02
5H050 AA02 AA08 BA17 BA18 CA08 CA29 CB01 CB02 CB07 CB08
CB09 CB11 EA09 EA24 HA01 HA02